

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247314

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int. Cl. C01G 23/04
H01L 31/04
H01M 14/00

(21)Application number : 2000- (71)Applicant : RICOH CO LTD
062084
(22)Date of filing : 07.03.2000 (72)Inventor : YANAGISAWA MASAHIRO

(54) METHOD FOR FORMING THIN FILM AND PHOTOELECTRIC TRANSFER ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a titanium oxide thin film by which the titanium oxide thin film can be produced at a lower temperature than those of conventional methods even on a substrate not having good heat resistances such as a plastic film and to provide a photoelectric transfer element using the titanium oxide thin film produced by the method.

SOLUTION: This method for forming a thin film characterized by coating a substrate with a coating liquid containing at least titanium peroxide to form the coating film and then irradiating the coating film with light to convert the coating film into the titanium oxide thin film. The photoelectric transfer element comprising a metal oxide semiconductor electrode, a pigment adsorbed to the surface of the electrode, an electrolyte having an oxidation-reduction pair, and a counter electrode characterized by having a titanium oxide semiconductor electrode containing the thin film formed by the above method as an element for forming the metal oxide semiconductor electrode.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A method for forming thin film applying on a substrate coating

liquid which contains titanium peroxide at least forming a coating film and changing this coating film to a titanium oxide thin film by carrying out an optical exposure.

[Claim 2] The method for forming thin film according to claim 1 wherein this coating liquid contains crystal titanium oxide further.

[Claim 3] The method for forming thin film according to claim 2 wherein a crystal form of this crystal titanium oxide is an anatase type.

[Claim 4] The method for forming thin film according to any one of claims 1 to 3 wherein this coating liquid contains a surface-active agent further.

[Claim 5] The method for forming thin film according to any one of claims 1 to 4 heating a substrate simultaneously with an optical exposure.

[Claim 6] A titanium oxide semiconductor electrode wherein a titanium oxide thin film formed by a method according to any one of claims 1 to 5 is provided on a conductive substrate.

[Claim 7] A metal oxide semiconductor electrode.

Coloring matter which stuck to the surface.

An electrolyte which has a redox couple.

A counterelectrode.

It is the optoelectric transducer provided with the above and has the titanium oxide semiconductor electrode according to claim 6 in a component as a metal oxide semiconductor electrode.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the method for obtaining a titanium oxide thin film by low temperature conditions especially compared with the former and the optoelectric transducer using it about the optoelectric transducer which consists of a metal oxide semiconductor electrode, the coloring matter which stuck to the surface, an electrolyte which has a redox couple and a counterelectrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although there are some kinds of solar cells, the diode type thing for which what is put in practical use used junction of a silicon semiconductor is almost the case. Under the present circumstances, these solar cells have a high manufacturing cost and have become a factor in which this bars spread. Although the dye

sensitizing type wet solar cell' is studied from the possibility of low-cost-izing for many years. When Graetzel and others announced recently what has the performance which is equal to a silicon solar cell (J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382 and patent No. 2664194 printing gazette) the expectation for utilization is growing. The basic structure of a dye sensitizing type wet solar cell consists of a metal oxide semiconductor electrode, the coloring matter which stuck to the surface, an electrolyte which has a redox couple and a counter electrode. Graetzel and others raised photoelectric conversion efficiency remarkably by having considered it as having porosity-sized metal oxide semiconductor electrode, such as titanium oxide (TiO_2) and having enlarged surface area and coloring matter and having carried out monolayer absorption of the ruthenium complex.

[0003] A dye sensitizing type solar cell performs heating calcination of not less than about 400 °C by the morphosis of a metal oxide semiconductor thin film. Therefore it will be limited to the existing thing of the heat resistance of glass etc. by the substrate and a heat-resistant low substrate was not usually able to be used for it.

[0004] Then this invention person applies on a substrate the coating liquid which contains crystal titanium oxide and amorphous type titanium peroxide sol at least in Japanese Patent Application No. No. 124562 [11 to] It proposed about the optoelectric transducer which consists of the porous-titanium-oxide semiconductor electrode produced by carrying out heating calcination at 250 °C - 500 °C and the coloring matter which stuck to the surface of the semiconductor electrode and an electrolyte which has a redox couple and a counter electrode. Since calcination temperature became low this technique enabled it to extend the selection range of a substrate. However about use of the substrate in which glass transition point, such as a plastic film, are still lower it is still unusable and there was room for an improvement further.

[0005] On the other hand by JP10-53437A the method of forming by heating titanium peroxide sol at not less than 250 °C is indicated as a formation method of another titanium oxide thin film. However it was impossible for the titanium oxide thin film formed by the method of JP10-53437A to also have used a plastic film etc. for a substrate.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There is a technical problem of this invention in providing the manufacturing method of the titanium oxide thin film which can form membranes also on the substrate which can solve such a problem and can produce at a low temperature as compared with the former for example does not have the heat resistance of a plastic

film etc. (technical problem of claim 1). There is another technical problem of this invention in providing the manufacturing method of a titanium oxide thin film [form / on the substrate which does not have the heat resistance of a plastic film etc. for example / membranes / and] also with high photocatalyst activity (technical problem of claims 2 and 5). there is another technical problem of this invention in providing the manufacturing method of a titanium oxide thin film [form / on the substrate which does not have the heat resistance of a plastic film etc. for example / membranes / and] also with the sufficient membrane formation nature from coating liquid (technical problem of claim 4) -- again There is another technical problem of this invention in providing the titanium oxide semiconductor electrode which can be formed also on the substrate which can produce at a low temperature as compared with the former for example does not have the heat resistance of a plastic film etc. (technical problem of claim 6). Even if the substrate which can produce at a low temperature as compared with the former for example does not have the heat resistance of a plastic film etc. is used for another technical problem of this invention there is in providing the optoelectric transducer using the producible above-mentioned titanium oxide semiconductor electrode (technical problem of claim 7).

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring in order to solve an aforementioned problem it found out that a titanium oxide thin film was obtained by applying to a substrate coating liquid which contains amorphous type titanium peroxide sol in an ingredient at least and carrying out an optical exposure to a formed coating film and this invention was reached (claim 1). It added above and found out that a titanium oxide thin film was obtained by applying to a substrate coating liquid which contains crystal titanium oxide further and carrying out an optical exposure to a formed coating film and this invention was reached (claim 2). When a crystal form of the above-mentioned crystal titanium oxide was an anatase type it found out that a titanium oxide thin film excellent also in photocatalyst activity was obtained and this invention was reached (claim 3). By mixing a surface-active agent to the above-mentioned coating liquid this invention found out that a titanium oxide thin film [form / on a substrate without the heat resistance of a plastic film etc. / membranes / and] also with sufficient membrane formation nature from coating liquid was obtained and reached this invention (claim 4). By heating at the same time this invention applies to a substrate coating liquid which contains amorphous type titanium peroxide sol in an ingredient at least and it carries out an optical

exposure to a formed coating film it found out that a titanium oxide thin film which was further excellent also in photocatalyst activity was obtained and this invention was reached (claim 5). This invention applies on a substrate coating liquid which contains amorphous type titanium peroxide sol at least on a conductive substrate. With a thing which a titanium oxide semiconductor electrode is obtained [thing] and made adsorption coloring matter stick to the surface of the semiconductor electrode further by carrying out an optical exposure and an electrolysis solution and a counter electrode which have a redox couple. For example it found out that an optoelectric transducer using a substrate without the heat resistance of a plastic film etc. could be provided and this invention was reached (claims 6 and 7).

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. The titanium oxide thin film in this invention can be obtained as follows for example. First the coating liquid which contains amorphous type titanium peroxide at least is applied to a substrate it dries and a thin film is formed. It has optical absorption nature if it irradiates with light such as a xenon lamp and a mercury lamp it will be activated and amorphous type titanium peroxide changes from yellow amorphous type titanium peroxide to colorless thru/or white crystal titanium oxide. It will be in the same state as being sintered simultaneously and a titanium oxide thin film will be formed on a substrate (it corresponds to claim 1). In this case the 50 - 200 mW/cm² grade of photoirradiation energy is preferred and as for optical irradiation time about 1 to 10 hours is preferred.

[0009] Also when obtaining a titanium oxide thin film from the coating liquid containing both crystal titanium oxide and amorphous type titanium peroxide the coating liquid containing these is similarly applied on a substrate it dries and a thin film is formed. If this is irradiated with light such as a xenon lamp only yellow amorphous type titanium peroxide will change to colorless thru/or white crystal titanium oxide and will form a titanium oxide thin film as a whole. In this case amorphous type titanium peroxide is crystallized in the form which combines the crystal titanium oxide particles which exist from the first (it corresponds to claim 2). In this case as for the rate of crystal titanium oxide and amorphous type titanium peroxide 4:6 to about 9:1 are preferred at a weight reference.

[0010] If a crystal form uses an anatase type thing for the crystal titanium oxide contained in coating liquid a titanium oxide thin film with high photocatalyst activity will be obtained (it corresponds to

claim 3). In this case as for the rate of the anatase type thing in crystal titanium oxide it is preferred that it is not less than 80%.

[0011] By adding a water-soluble surface-active agent which furthermore lowers the surface tension of coating liquid the membrane formation nature at the time of applying to a substrate improves and the titanium oxide thin film of uniform membrane quality is obtained (it corresponds to claim 4). In this case about 0.01 to 2% of the addition of a surface-active agent is desirable to coating liquid full weight.

[0012] In order to make it change from amorphous type titanium peroxide to crystal titanium oxide not only an optical exposure but the thing for which heat-treatment is also performed simultaneously is preferred. Therefore if it heats simultaneously with an optical exposure by within the limits with the heat resistance of a substrate the titanium oxide thin film crystallized easily will be obtained (it corresponds to claim 5). In this case about 60-200 °C of cooking temperature is preferred.

[0013] If what provided conductive layers such as metal or ITO and SnO_2 :F on the surface is applied as a substrate to the titanium oxide semiconductor electrode in this invention can be obtained (it corresponds to claim 6).

[0014] The optoelectric transducer in this invention is obtained by the composition and the manufacturing method which are explained below (it corresponds to claim 7).

[0015] First the composition of the optoelectric transducer in this invention is explained below based on drawing 1. The transparent conducting film in which as for 1 substrate such as glass and a plastic and 2 consist of ITO , SnO_2 :F, ZnO :aluminum etc. A titanium oxide thin film and 4 3 Coloring matters such as a ruthenium bipyridyl zinc Pori Phi Lynnea copper phthalocyanine chlorophylla rose bengal and eosine. The electrolyte in which 5 has redox couple such as I^-/I_3^- and $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ and 6 are counter electrodes which consist of Pt(s) etc. Light enters from the upper part of a figure.

[0016] Next an example of the manufacturing method of the above-mentioned optoelectric transducer is explained. First two things which formed the transparent conducting film 2 with sputtering process a CVD method etc. on the substrate 1 are prepared. Ceramics glass and not only a heat resistance plastic film but thermoplastic plastic films etc. which can bear the heating calcination temperature currently used conventionally such as PET are applicable to a substrate. What provided layers such as metal or ITO and SnO_2 :F on the above-mentioned substrate as a transparent conducting film is applicable. Since a transparent conducting film functions as a charge collector it is desirable for sheet

resistance to make [below 50ohms / **] it desirable in below 10ohms / **.

[0017]The titanium oxide thin film 3 is formed by applying to one side of these the above-mentioned coating liquid which contains amorphous type titanium peroxide at least and carrying out an optical exposure.

[0018]Amorphous type titanium peroxide sol is obtained by adding and processing hydrogen peroxide solution below 15 ** to the alt. titanate acid obtained by adding alkali like an ammonia solution to a titanium tetrachloride aqueous solution and being referred to as pH 6-7. What is necessary is just to use it for suitable amorphous type titanium peroxide concentration condensing this and carrying out when using it as coating liquid.

[0019]When crystal titanium oxide is included in coating liquid as particle diameter of crystal titanium oxide 1-100 nm is preferred and 10-30 nm is especially preferred. The crystal form of crystal titanium oxide has a preferred anatase type from a photocatalyst activity point. Commercial powders and a slurry may be sufficient as anatase type titanium oxide or it may make the thing of the particle diameter of the request by resemble the publicly known method of hydrolyzing a titanium oxide alkoxide. When using commercial powder it is preferred to cancel the secondary aggregation of particles and it is preferred to grind particles using a mortar and ball mill etc. at the time of coating liquid preparation. Since it prevents the particles by which the secondary aggregation was solved at this time condensing again an acetylacetone etc. can be added.

[0020]In order to raise the membrane formation nature to a substrate to coating liquid a surface-active agent can be added. The solubility of a surface-active agent over water is high and it should just lower the surface tension of coating liquid. Specifically Alkyl carboxylate alkyl SUHON acid chloride alkyl benzene sulfonates Anionic surfactantssuch as alkyl-sulfuric-acid ester salt and an alkyl-phosphoric-acid salt Nonionic surfactantssuch as cationic surfactantssuch as alkylamine salt and alkyl quaternary ammonium salt polyoxyethylene alkyl and aryl ether and polyoxyethylene glycerine fatty acid ester are mentioned. Said field side active agent may be used alone or two or more kinds may be mixed and it may be used. Glycol water soluble polymers etc. such as ethylene glycol can be added and the viscosity of coating liquid can also be controlled.

[0021]In order to apply to a substrate the above-mentioned coating liquid which contains amorphous type titanium peroxide at least publicly known methods such as a wire bar braiding dipping and spray coating can be used for example. As for the thickness of a titanium oxide thin film about

1-50 micrometers is preferred.

[0022]What is necessary is just to use light source such as a xenon lamp and a mercury lamp for what has a luminous wavelength region in the light source for changing amorphous type titanium peroxide to crystal titanium oxide among about 500 nm from ultraviolet and a concrete target.

[0023]When a titanium oxide thin film is obtained next the sensitizing dye 5 for example a ruthenium bipyridyl is made to adsorb. What is necessary is to just be immersed into the solution which melted the titanium oxide semiconductor electrode in making coloring matter stick to a titanium oxide thin film and melted this coloring matter in solvent such as water, alcohol and toluene. When it has functional groups such as a carboxyl group, hydroxyl and a sulfone group in the molecule of coloring matter since this coloring matter is chemically fixed to the titanium oxide surface it is desirable. There is a ruthenium complex expressed with [ruthenium (44'-dicarboxy-22'-bipyridine)₂(isothiocyanato)₂] as a typical thing.

[0024]On another aforementioned SnO₂:F film the Pt (particles) layer 6 is formed with sputtering process, vacuum deposition, an electrochemical process etc. As for the thickness about 1-50 nm is preferred.

[0025]After piling up the substrate of the couple formed as mentioned above via a spacer the electrolytic solution 5 which has an I⁻/I₃⁻ redox couple is poured in and it closes by a sealing compound. What added iodine and tetrapropylammonium iodide to the mixed solvent of ethylene carbonate and acetonitrile as an electrolytic solution can use it conveniently.

[0026]Thus the glass of lead (L-40 of marketing and the sharp cut filter of L-42 grade may be used) which contains CeO₂ etc. in the formed cell as a member which absorbs ultraviolet rays for example may be pasted together to the incidence side of light.

[0027]This prevents degradation of the sensitizing dye by activation by titanium oxide's own optical absorption and it becomes possible to raise the long-term stability of a cell.

[0028]

[Example] Hereafter although an example explains this invention concretely, an embodiment of the invention is not limited to these examples.

[0029] [Example 1]

(Production of a titanium oxide semiconductor electrode) Amorphous type titanium peroxide sol is manufactured by the following methods. What diluted 10 ml of 16% solutions (Wako Pure Chem) of titanium tetrachloride with ion exchange water 20 times was adjusted to pH 6.5 in ammonium hydroxide solution after throwing away supernatant liquid 6 ml of

hydrogen peroxide solution was added to 5 ** 36% under cooling and it stirred for 12 hours and titanium peroxide sol was obtained. the polyoxyethylene octylphenyl ether (Wako Pure Chem) which was condensed this liquid until it became the volume 1/2 is used as the undiluted solution of coating liquid and is a surface-active agent at this undiluted solution -- 1 vol% -- let what was added be coating liquid. Carry out braid spreading on the transparent electrode formed so that sheet resistance might become 10 ohms / ** about the $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ film 2 by a sol gel process on the glass substrate and this coating liquid After the natural seasoning during 30 minutes It irradiated with the xenon lamp of the intensity of 100 mW/cm^2 for 8 hours and the titanium oxide semiconductor electrode of 2 micrometers of thickness was obtained.

[0030][Example 2]

(Production of an optoelectric transducer) The titanium oxide semiconductor electrode of Example 1 is immersed into the ethanol solution of the ruthenium complex expressed with [ruthenium (44' - dicarboxy-22' -bipyridine) $_2$ (isothiocyanato) $_2$] It flowed back for 10 minutes and the ruthenium complex was made to stick to a TiO_2 electrode surface. On the other hand sheet resistance deposited the Pt film with the vacuum deposition method on the ITO glass substrate of 10 ohms / ** at 20 nm of thickness. Both these substrates via the insulating spacer of a bead or the shape of a rod About 20-micrometer gap was maintained and piled up and after pouring in the oxidation reduction electrolytic solution which added iodine and tetrapropylammonium iodide to the mixed solvent of ethylene carbonate and acetonitrile the seal was carried out with epoxy adhesive. The photoelectric conversion efficiency under the false sunlight exposure of this optoelectric transducer ($\text{AM1.5 } 100 \text{ mW/cm}^2$) was 0.6%.

[0031][Example 3]

(Production of the titanium oxide semiconductor electrode and optoelectric transducer which are formed from the mixture of amorphous type titanium peroxide sol and crystal titanium oxide) The anatase type titanium oxide 1g and 0.2 ml of acetylacetone are added to 10 ml of undiluted solutions in Example 1 With a mortar a condensation of titanium oxide powder is solved and the titanium oxide semiconductor electrode of 2 micrometers of thickness is produced in the same procedure as Example 1 except having used as 1 vol% in addition coating liquid at this the polyoxyethylene octylphenyl ether (Wako Pure Chem) which is a surface-active agent When the optoelectric transducer was produced like Example 2 the photoelectric conversion efficiency under the false sunlight exposure of this optoelectric transducer (AM1.5 and 100 mW/cm^2)

was 0.9%.

[0032][Example 4]

(Production of a titanium oxide semiconductor electrode and an optoelectric transducer which performs substrate heating and an optical exposure simultaneously) In Example 1A titanium oxide semiconductor electrode is produced like Example 1 except having heated substrate temperature at 100 °C at the time of a xenon lamp exposure. When the optoelectric transducer was produced like Example 2 the photoelectric conversion efficiency under the false sunlight exposure of this optoelectric transducer (AM1.5 and 100-mW/cm²) was 1.0%.

[0033]

[Effect of the Invention] In the invention of claim 1 production temperature is low made by forming a titanium oxide thin film in the coating film which contains amorphous type titanium peroxide at least by carrying out an optical exposure.

Therefore a substrate with a low heat-resistant temperature can be used.

In the invention of claim 2 the titanium oxide thin film crystallized more can be obtained by forming a titanium oxide thin film from the coating liquid containing crystal titanium oxide.

Therefore a thin film with high photocatalyst activity is obtained.

In the invention of claim 3 the titanium oxide thin film obtained turns into an anatase type titanium oxide thin film by using anatase type crystal titanium oxide.

Therefore a thin film with high photocatalyst activity is obtained.

In the invention of claim 4 wettability with a substrate improves by mixing a surface-active agent.

Therefore it becomes possible to form a coating film stably.

In the invention of claim 5 crystallization can carry out more efficiently by performing optical exposure and heating simultaneously.

Therefore a thin film with high photocatalyst activity is obtained.

In the invention of claim 6 production temperature is low made by forming a titanium oxide thin film with one method for forming thin film of claims 1-5.

Therefore a semiconductor electrode is producible also to a substrate without heat resistance.

In the invention of claim 7 production temperature is low made by forming a titanium oxide thin film with one method for forming thin film of claims 1-5.

Therefore an optoelectric transducer is producible also to a substrate without heat resistance.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view showing an example of the optoelectric transducer by this invention typically.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
 - 2 Transparent conducting film
 - 3 Titanium oxide thin film
 - 4 Coloring matter
 - 5 The electrolysis solution which has a redox couple
 - 6 Counterelectrode
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-247314
(P2001-247314A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	C 4 G 0 4 7
H 0 1 L 31/04		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-62084 (P2000-62084)

(22) 出願日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 柳澤 匡浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

Fターム (参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD02 CD07
5F051 AA14
5H032 AA06 AS16 BB05 BB07 CC16
EE13 EE16

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法及び光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 従来と比較して低い温度で作製が可能で、例えばプラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板上でも成膜可能な酸化チタン薄膜の作製方法、及びその方法で作製された光電変換素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも過酸化チタンを含む塗布液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜に光照射することで酸化チタン薄膜に変化させることを特徴とする薄膜形成方法。金属酸化物半導体電極と、その表面に吸着した色素と、酸化還元対を有する電解質と、対向電極とからなる光電変換素子において、金属酸化物半導体電極として、上記方法で形成した酸化チタン半導体電極を構成要素に持つことを特徴とする光電変換素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも過酸化チタンを含む塗布液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜に光照射することで酸化チタン薄膜に変化させることを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 2】 該塗布液がさらに結晶酸化チタンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】 該結晶酸化チタンの結晶型がアナターゼ型であることを特徴とする請求項 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】 該塗布液がさらに界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】 光照射と同時に基板を加熱することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法により形成された酸化チタン薄膜が導電性基板上に設けられていることを特徴とする酸化チタン半導体電極。

【請求項 7】 金属酸化物半導体電極と、その表面に吸着した色素と、酸化還元対を有する電解質と、対向電極とからなる光電変換素子において、金属酸化物半導体電極として、請求項 6 に記載の酸化チタン半導体電極を構成要素に持つことを特徴とする光電変換素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属酸化物半導体電極と、その表面に吸着した色素と、酸化還元対を有する電解質と、対向電極とからなる光電変換素子に関し、特に、従来に比べて低い温度条件で酸化チタン薄膜を得るための方法及びそれを用いた光電変換素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池にはいくつかの種類があるが、実用化されているものはシリコン半導体の接合を利用したダイオード型のものがほとんどである。これらの太陽電池は現状では製造コストが高く、このことが普及を妨げる要因となっている。低コスト化の可能性から色素増感型湿式太陽電池が古くから研究されているが、最近、Graetzelらがシリコン太陽電池に匹敵する性能を有するものを発表（J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382、及び特許第 2664194 号掲載公報）したことにより、実用化への期待が高まっている。色素増感型湿式太陽電池の基本構造は、金属酸化物半導体電極と、その表面に吸着した色素と、酸化還元対を有する電解質と、対向電極とからなる。Graetzelらは酸化チタン（ TiO_2 ）等の金属酸化物半導体電極を多孔質化して表面積を大きくしたこと及び色素としてルテニウム錯体を単分子吸着させたことにより光電変換効率を著しく向上させた。

【0003】 色素増感型太陽電池は金属酸化物半導体薄

膜の形成過程で約 400℃以上の加熱焼成を行う。したがって通常基板にはガラスなどの耐熱性のあるものに限定されてしまい、耐熱性の低い基板を使用することができなかった。

【0004】 そこで、本発明者は特願平 11-124562 号において、少なくとも結晶酸化チタンとアモルファス型過酸化チタンゾルを含む塗布液を基板上に塗布し、250℃～500℃で加熱焼成して得られる多孔質酸化チタン半導体電極、及びその半導体電極の表面に吸着した色素、酸化還元対を有する電解質、対向電極とからなる光電変換素子について提案した。この手法により、焼成温度が低くなったために基板の選択範囲を広げることが可能となった。ところが、プラスチックフィルムなどのガラス転移点がさらに低い基板の使用についてはまだ使用不可能であり、さらに改善の余地があった。

【0005】 一方、別の酸化チタン薄膜の形成方法として、特開平 10-53437 号公報では過酸化チタンゾルを 250℃以上に加熱することにより形成する方法が開示されている。しかし、特開平 10-53437 号公報の方法で形成される酸化チタン薄膜も、基板にプラスチックフィルムなどを使用することは不可能であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、このような問題点を解決し、従来と比較して低い温度で作製が可能で、例えばプラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板上でも成膜可能な酸化チタン薄膜の作製方法を提供することにある（請求項 1 の課題）。また、本発明の別の課題は、例えばプラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板上でも成膜可能でかつ光触媒活性も高い酸化チタン薄膜の作製方法を提供することにある（請求項 2、3、5 の課題）。また、本発明の別の課題は、例えばプラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板上でも成膜可能でかつ塗布液からの成膜性も良い酸化チタン薄膜の作製方法を提供することにある（請求項 4 の課題）。また、本発明の別の課題は、従来と比較して低い温度で作製が可能で、例えばプラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板上でも形成可能な酸化チタン半導体電極を提供することにある（請求項 6 の課題）。さらに、本発明の別の課題は、従来と比較して低い温度で作製が可能で、例えばプラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板を用いても作製可能な上記酸化チタン半導体電極を用いた光電変換素子を提供することにある（請求項 7 の課題）。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために検討した結果、少なくともアモルファス型過酸化チタンゾルを成分に含む塗布液を基板上に塗布し、形成された塗布膜に光照射をすることで酸化チタン薄膜が得られることを見出し、本発明に到達した（請求項 1）。また上記に加え、さらに結晶酸化チタンを含む塗布液を基板に

塗布し、形成された塗布膜に光照射をすることで酸化チタン薄膜が得られることを見出し、本発明に到達した（請求項2）。また上記結晶酸化チタンの結晶型がアナターゼ型であることにより、光触媒活性にも優れた酸化チタン薄膜が得られることを見出し、本発明に到達した（請求項3）。また、本発明は上記塗布液に界面活性剤を混合することにより、プラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板上でも成膜可能でかつ塗布液からの成膜性も良い酸化チタン薄膜が得られることを見出し、本発明に到達した（請求項4）。また、本発明は少なくともアモルファス型過酸化チタンゾルを成分に含む塗布液を基板に塗布し、形成された塗布膜に光照射をすると同時に加熱を行うことにより、さらに光触媒活性にも優れた酸化チタン薄膜が得られることを見出し、本発明に到達した（請求項5）。また、本発明は導電性基板上に少なくともアモルファス型過酸化チタンゾルを含む塗布液を基板上に塗布し、光照射することにより酸化チタン半導体電極が得られ、さらにその半導体電極の表面に吸着色素を吸着させたものと、酸化還元対を有する電解液、対向電極により、例えばプラスチックフィルムなどの耐熱性のない基板を用いた光電変換素子を提供できることを見出し本発明に到達した（請求項6、7）。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明における酸化チタン薄膜は例えば次のようにして得ることができる。まず、少なくともアモルファス型過酸化チタンを含む塗布液を基板に塗布して乾燥し薄膜を形成する。アモルファス型過酸化チタンは光吸収性を持ち、キセノンランプや水銀ランプなどの光を照射すると活性化され、黄色のアモルファス型過酸化チタンから無色ないし白色の結晶酸化チタンへと変化する。同時に焼結されるのと同じ状態となり、基板上に酸化チタン薄膜が形成されることとなる（請求項1に対応）。この場合、光照射エネルギーは50～200mW/cm²程度が好ましく、光照射時間は1～10時間程度が好ましい。

【0009】また、結晶酸化チタンとアモルファス型過酸化チタンを共に含む塗布液から酸化チタン薄膜を得る場合も同様に、これらを含む塗布液を基板上に塗布して乾燥し薄膜を形成する。これにキセノンランプなどの光を照射すると黄色のアモルファス型過酸化チタンだけが無色ないし白色の結晶酸化チタンへと変換し、全体として酸化チタン薄膜を形成する。この場合、アモルファス型過酸化チタンは元々存在する結晶酸化チタン粒子同士を結合する形で結晶化される（請求項2に対応）。この場合、結晶酸化チタンとアモルファス型過酸化チタンの割合は、重量基準で4：6～9：1程度が好ましい。

【0010】塗布液に含まれる結晶酸化チタンに結晶型がアナターゼ型のものを使用すると光触媒活性が高い酸化チタン薄膜が得られる（請求項3に対応）。この場

合、結晶酸化チタンにおけるアナターゼ型のものの割合は80%以上であるのが好ましい。

【0011】さらに塗布液の表面張力を下げるような水溶性の界面活性剤を加えることで、基板に塗布する際の成膜性が向上し、均一な膜質の酸化チタン薄膜が得られる（請求項4に対応）。この場合、界面活性剤の添加量は、塗布液全重量に対して0.01～2%程度が好ましい。

【0012】アモルファス型過酸化チタンから結晶酸化チタンに変化させるには、光照射のみではなく同時に加熱処理も行うことが好ましい。したがって基板の耐熱性のある範囲内で光照射と同時に加熱を行うと、容易に結晶化された酸化チタン薄膜が得られる（請求項5に対応）。この場合、加熱温度は60～200℃程度が好ましい。

【0013】また、基板上として、表面に金属あるいはITOやSnO₂：F等の導電性層を設けたものを適用すると、本発明における酸化チタン半導体電極を得ることができる（請求項6に対応）。

【0014】また、以下に説明する構成、製造方法により本発明における光電変換素子が得られる（請求項7に対応）。

【0015】まず、本発明における光電変換素子の構成を図1に基づいて以下に説明する。1はガラス、プラスチック等の基板、2はITO、SnO₂：F、ZnO：Al等からなる透明導電膜、3は酸化チタン薄膜、4はルテニウムビスピリジル、亜鉛ポリフィリン、銅フタロシアン、クロロフィル、ローズベンガル、エオシン等の色素、5はI⁻/I₃⁻、Br⁻/Br₃⁻等の酸化還元対を有する電解質、6はPt等からなる対向電極である。光は図の上方から入射する。

【0016】次に、上記光電変換素子の製造方法の一例を説明する。まず、基板1上にスパッタリング法、CVD法、等により透明導電膜2を形成したものを2枚用意する。基板には、従来使用されていた加熱焼成温度に耐えるセラミックス、ガラス、耐熱性プラスチックフィルムに限らず、PETなどの熱可塑性プラスチックフィルムなども適用できる。また、透明導電膜としては上記の基板上に金属あるいはITOやSnO₂：F等の層を設けたものが適用できる。透明導電膜は集電体として機能するためシート抵抗が50Ω/□以下、好ましくは10Ω/□以下とするのが望ましい。

【0017】これらの内の一方には前述の少なくともアモルファス型過酸化チタンを含む塗布液を塗布し光照射することにより酸化チタン薄膜3を形成する。

【0018】アモルファス型過酸化チタンゾルは四塩化チタン水溶液にアンモニア水のようなアルカリを加えてpH6～7とすることにより得られるオルトチタン酸に15℃以下で過酸化水素水を加えて処理することによって得られる。塗布液として使用する際には、これを濃縮

し適当なアモルファス型過酸化チタン濃度にして使用すれば良い。

【0019】塗布液に結晶酸化チタンを含む場合には、結晶酸化チタンの粒径としては1～100nmが好ましく、特に10～30nmが好ましい。また、結晶酸化チタンの結晶型はアナターゼ型が光触媒活性の点から好ましい。アナターゼ型酸化チタンは市販の粉末、ゾル、スラリーでも良いし、あるいは酸化チタンアルコキシドを加水分解する等の公知の方法にによって所望の粒径のものを作っても良い。市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、塗布液調製時に乳鉢やボールミル等を使用して粒子の粉碎を行うことが好ましい。このとき二次凝集が解かれた粒子が再度凝集するのを防ぐため、アセチルアセトンなどを添加することができる。

【0020】塗布液には基板に対する成膜性を上げるために界面活性剤を加えることができる。界面活性剤は、水に対する溶解性が高く、塗布液の表面張力を下げるものであればよい。具体的にはアルキルカルボン酸塩、アルキルスホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、などの陰イオン界面活性剤、脂肪族アミン塩、アルキル第4級アンモニウム塩、などの陽イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル及びアリールエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤が挙げられる。前記各界面活性剤は、単独で使用しても、2種類以上を混合して用いても良い。また、エチレングリコール等のグリコール類や水溶性高分子などを添加して塗布液の粘性を制御することもできる。

【0021】上記の少なくともアモルファス型過酸化チタンを含む塗布液を基板に塗布するためには、例えばワイヤーバーやブレード、ディッピング、スプレー塗布等の公知の方法が利用できる。酸化チタン薄膜の膜厚は1～50μm程度が好ましい。

【0022】アモルファス型過酸化チタンを結晶酸化チタンに変化させるための光源には、紫外から500nm程度の間に発光波長域を持つもの、具体的にはキセノンランプ、水銀ランプ、等の光源を使用すれば良い。

【0023】酸化チタン薄膜が得られたら、次に増感色素、例えばルテニウムビスピリジル5を吸着させる。酸化チタン薄膜に色素を吸着させるには酸化チタン半導体電極を、水、アルコール、トルエン等の溶媒に該色素を溶かした溶液中に浸漬すればよい。色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基等の官能基を有すると、酸化チタン表面に該色素が化学的に固定されるため好ましい。代表的なものとして〔ルテニウム(4,4'-ジカルボキシー-2,2'-ビピリジン)₂(イソチオシアナト)₂〕で表されるルテニウム錯体がある。

【0024】前記のもう一方のSnO₂:F膜上にはスパッタリング法、蒸着法、電気化学的方法等により例え

ばPt(微粒子)層6を形成する。その膜厚は1～50nm程度が好ましい。

【0025】上記のように形成された一対の基板をスパーサーを介して重ね合わせた後、例えばI⁻/I₃⁻酸化還元対を有する電解質溶液5を注入し、シール剤で封止する。電解質溶液としてはエチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒にヨウ素とテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを加えたもの等が好適に使用できる。

【0026】このようにして形成されたセルには紫外線を吸収する部材として、例えばCeO₂等を含む鉛ガラス(市販のL-40、L-42等のシャープカットフィルターを用いてもよい)を光の入射側に貼り合わせてもよい。

【0027】これにより酸化チタン自身の光吸収による活性化による増感色素の劣化を防ぎ、セルの長期安定性を向上させることが可能となる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0029】〔実施例1〕

(酸化チタン半導体電極の作製)アモルファス型過酸化チタンゾルを以下の方法により製造する。四塩化チタンの16%溶液(和光純薬)10mlをイオン交換水で20倍希釈したものを水酸化アンモニウム水溶液でpH6.5に調節し、上澄み液を捨てた後5℃に冷却の下で36%過酸化水素水6mlを加え、12時間攪拌して過酸化チタンゾルを得た。この液を体積1/2になるまで濃縮したものを塗布液の原液とし、この原液に界面活性剤であるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(和光純薬)を1vol%加えたものを塗布液とする。この塗布液をガラス基板1上にゾルゲル法によりSnO₂:F膜2をシート抵抗が10Ω/□となるように形成した透明電極上にブレード塗布し30分間自然乾燥の後、100mW/cm²の強度のキセノンランプを8時間照射し、膜厚2μmの酸化チタン半導体電極を得た。

【0030】〔実施例2〕

(光電変換素子の作製)実施例1の酸化チタン半導体電極を〔ルテニウム(4,4'-ジカルボキシー-2,2'-ビピリジン)₂(イソチオシアナト)₂〕で表されるルテニウム錯体のエタノール溶液中に浸漬し、10分間還流してTiO₂電極表面にルテニウム錯体を吸着させた。一方で、シート抵抗が10Ω/□のITOガラス基板上に真空蒸着法によりPt膜を膜厚20nmに堆積した。これらの両基板をビーズ又はロッド状の絶縁性スパーサーを介して、約20μmの間隙を保って重ね合わせ、エチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒にヨウ素とテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを加えた酸化還元電解質溶液を注入した後、エポキシ系接

着剤でシールした。この光電変換素子の疑似太陽光照射下（AM1.5、100mW/cm²）における光電変換効率 は0.6%であった。

【0031】【実施例3】

（アモルファス型過酸化チタンゾルと結晶酸化チタンの混合物から形成する酸化チタン半導体電極及び光電変換素子の作製）実施例1における原液10mlにアナターゼ型酸化チタン1gとアセチルアセトン0.2mlを加え、乳鉢で酸化チタン粉末の凝集を解くようにして混合し、これに界面活性剤であるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（和光純薬）を1vol%加えて塗布液とした以外は実施例1と同様の手順で膜厚2μmの酸化チタン半導体電極を作製し、実施例2と同様に光電変換素子を作製したところ、この光電変換素子の疑似太陽光照射下（AM1.5、100mW/cm²）における光電変換効率は0.9%であった。

【0032】【実施例4】

（基板加熱と光照射を同時に行う酸化チタン半導体電極及び光電変換素子の作製）実施例1において、キセノンランプ照射時に基板温度を100℃に加熱した以外は実施例1と同様に酸化チタン半導体電極を作製し、実施例2と同様に光電変換素子を作製したところ、この光電変換素子の疑似太陽光照射下（AM1.5、100mW/cm²）における光電変換効率は1.0%であった。

【0033】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、少なくともアモルファス型過酸化チタンを含む塗布膜に光照射することで酸化チタン薄膜を形成することにより、作製温度が低くできるので、耐熱温度の低い基板を利用することができる。請求項2の発明によれば、結晶酸化チタンを含

む塗布液から酸化チタン薄膜を形成することにより、より結晶化された酸化チタン薄膜を得られるので、光触媒活性が高い薄膜が得られる。請求項3の発明によれば、アナターゼ型の結晶酸化チタンを使用することにより、得られる酸化チタン薄膜がアナターゼ型の酸化チタン薄膜となるので、光触媒活性が高い薄膜が得られる。請求項4の発明によれば、界面活性剤を混合することにより基板とのぬれ性が向上するので、塗布膜を安定に形成することが可能になる。請求項5の発明によれば、光照射と加熱を同時に行うことにより結晶化がより効率よく行うことができるので、光触媒活性が高い薄膜が得られる。請求項6の発明によれば、請求項1～5のいずれかの薄膜形成方法で酸化チタン薄膜を形成することにより作製温度が低くできるので、耐熱性のない基板に対しても半導体電極を作製することができる。請求項7の発明によれば、請求項1～5のいずれかの薄膜形成方法で酸化チタン薄膜を形成することにより作製温度が低くできるので、耐熱性のない基板に対しても光電変換素子を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光電変換素子の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明導電膜
- 3 酸化チタン薄膜
- 4 色素
- 5 酸化還元対を有する電解液
- 6 対向電極

【図1】

